



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 94108169.7

(51) Int. Cl.⁶: G01N 27/414

(22) Anmelddatum: 27.05.94

(30) Priorität: 03.06.93 DE 4318407

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.01.95 Patentblatt 95/02

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB NL

(71) Anmelder: Forschungszentrum Rossendorf
e.V.
Bautzner Landstrasse 128
D-01474 Rossendorf (DE)

(72) Erfinder: Howitz, Steffen, Dr.
Wormser Strasse 58
D-01309 Dresden (DE)
Erfinder: Pham, Minh Tan, Dr.
Wolfshügelstrasse 7
D-01324 Dresden (DE)
Erfinder: Flehn, Hendrik
Johann-Meyer-Strasse 18
D-01097 Dresden (DE)

(54) Mikrokapillare mit integrierten chemischen Mikrosensoren und Verfahren zu ihrer Herstellung.

(57) Die Erfindung betrifft mikrotechnisch hergestellte Kapillarsysteme für die Integration mehrerer chemischer Mikrosensoren auf der Basis von ISFETs. Mit der Erfindung wird die Mikrokapillare (1) so konfiguriert, daß die in die Mikrokapillare integrierten chemischen Mikrosensoren, d.h. deren empfindliche Membrangebiete (3) von dem zu analysierenden Meßfluid zwangsumspült und damit zwangserneutzt werden. Diese Zwangsumspülung wird konstruktiv durch Einführung sogenannter Kanalstopper (2) realisiert, welche die Entstehung von Totvolumina minimieren.

Die erfindungsgemäße Mikrokapillare mit integrierten chemischen Mikrosensoren bietet dabei den Vorteil, daß unter Verwendung der Kanalstopper das Meßfluid auf optimale Weise zum Auftreffen auf das sensitive Gebiet des Sensors geführt wird, wodurch ein verbessertes Ansprechen im dynamischen Betrieb erreicht wird.

Zum Aufbau der Mikrokapillare wird eine anisotrope Silicium-Strukturierungstechnologie angewendet, die je nach Anwendungsfall die geometrisch ideale Gestaltung der Kapillare und des Kanalstoppers im Bereich der chemisch sensiblen Membran zur optimalen Strömungsführung gestattet.

Durch Nutzung des Reflowlötens mit niedrig schmel-

zendem Lot bzw. der Verwendung kaltaushärtender Klebstoffe bei der Montage der Mikrosensoren wird eine schonende Montage unter Vermeidung hoher Temperatur- oder Spannungsbelastungen gewährleistet und ein flexibles Auswechseln von Ausfallsensoren ermöglicht.

Bisher sind zwei mikrotechnisch hergestellte Kapillarsysteme für die Integration mehrerer chemischer Mikrosensoren auf der Basis von ISFETs bekannt geworden.

Die von H.H. Vlekert, e.a. in [Multi-Ion Sensing System Based on Glassencapsulated ph-ISFETs and a Pseudo-REFET; Sensors and Actuators; B1 (1990)pp. 395-400] vorgestellte Multi-Ionen-Meßzelle besteht aus einer gläsernen Mikrokapillare. Diese wurde durch Stapeln zweier Glassubstrate aufgebaut, wovon eines einen kleinen Graben - die spätere Mikrokapillare besitzt und das zweite Löcher senkrecht auf die o.g. Kapillare beinhaltet, die den Zugang der Meßlösung an die empfindlichen Membrangebiete von aufgesetzten Mikrosensoren sichern sollen. Das Aufsetzen der ISFET-Mikrosensoren auf das gelochte Glassubstrat erfolgt mittels anodischen Bondens. Auf diese Weise entstehen Sacklochverbindungen zwischen der Mikrokapillare und den empfindlichen Membrangebieten der ISFETs. Die Länge jedes der Sacklöcher beträgt 200µm. Diese Verfahrensweise beinhaltet drei sehr wesentliche Probleme. Der erste Problem resultiert aus der Art der Fluidankopplung über die Sacklöcher. Soll der integrierte chemische Mikrosensor einen Konzentrationsprung des in der Mikrokapillare strömenden Meßfluides erfassen, bedarf es zunächst einer Diffusionszeit für den Austausch des Fluides im Sackloch, dieser Vorgang benötigt Zeit und verzögert die Ansprechgeschwindigkeit und das Auflösungsvermögen der Meßanordnung. Ein zweites Problem ersteht daraus, daß alle in der Mikrokapillare entstehenden bzw. in diese einströmenden Gasbläschen in den Sacklöchern gesammelt und festgehalten werden. Dieser Umstand führt zu Fehlbenetzungen der empfindlichen Sensorsmembran und kann bis zum zeitlich befristeten Ausfall des Bauelementes eskalieren. Das dritte Problem besteht in der hohen elektrostatischen und thermischen Belastung der CMOS- Sensorbauelemente beim Montageprozeß des Mikrosensors in die Mikrozelle.

Das zweite Realisierungsbeispiel von v.d.Schoot e.a. [A Modular Miniaturized Chemical Analysis System; Tech. Digest of the 4th. Int. Meet. Chemical Sensors; Tokyo; 13.-17. Sept. 1992; pp. 394-397] nutzt ein fotopolymerisierbares Polymer zur Ausbildung einer Fließkapillare direkt auf einem Siliciumsubstrat mit monolithisch integrierten ISFETs. In diesem Beispiel sind Mikrokapillare und Sensorarray ein abgeschlossenes Bauelement, Sacklöcher treten hier nicht auf, Ausfälle eines Sensors ziehen jedoch das Auswechseln der Gesamtanordnung nach sich.

Die Aufgabe der in den Ansprüchen dargestellten Erfindung ist es, die o.g. Probleme bei der Herstellung und dem Betrieb von entsprechenden Meßsystemen zu beseitigen.

Mit der Erfindung wird die Mikrokapillare so konfiguriert, daß die in die Mikrokapillare integrierten chemischen Mikrosensoren, d.h. deren empfindliche Membrangebiete von dem zu analysierenden Meßfluid zwangsumspült und damit zwangsbetnetzt werden. Diese Zwangsumspülung wird konstruktiv durch Einführung sogenannter Kanalstopper realisiert, welche die Entstehung von Totvolumina minimieren.

5 Die erfindungsgemäße Mikrokapillare mit integrierten chemischen Mikrosensoren bietet dabei den Vorteil, daß unter Verwendung der Kanalstopper das Meßfluid auf optimale Weise zum Auftreffen auf das sensitive Gebiet des Sensors geführt wird, wodurch ein verbessertes Ansprechen im dynamischen Betrieb erreicht wird. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet eine schonende Montage von Mikrosensoren unter Vermeidung hoher Temperatur- oder Spannungsbelastungen und gestattet darüberhinaus ein flexibles Auswechseln von Ausfallsensoren.

Die zum Aufbau der Mikrokapillare genutzte anisotrope Silicium-Strukturierungstechnologie kann darüber hinaus sichern, daß je nach Anwendungsfall 25 die geometrisch ideale Gestaltung des Ortes Mikrokapillare (1) - Kanalstopper (2) - Membrangebiet (3) herstellbar wird, wie dies in Fig. 1 a) bis f) beispielhaft dargestellt ist. Die dreidimensionale geometrische Reproduzierbarkeit der Mikrokapillare wird allein durch die lateralen Toleranzen der mikroelektronischen Technologie zur Fotolitografie begrenzt, diese liegt bei + 3 µm.

35 Die erfindungsgemäß aufgebaute, mit der Glasscheibe (5) abgedichtete Mikrokapillare (1) gestattet die Integration chemischer Mikrosensoren mit differenzierter konstruktiver und stofflicher Gestaltung. Das in Fig.2, Sequenz (d) dargestellte Ausführungsbeispiel zeigt die Integration von so unterschiedlichen chemischen Mikrosensoren wie dem Vorderseitenmembran-ISFET (6), dem Rückseitenmembran-ISFET (7) und der Mikroelektrode mit bioaktiver Membran (8). Neben den fluidtechnischen Funktionen der Mikrokapillare erfüllt die Gesamtanordnung auch elektronische Aufgaben. 40 Der die Mikrokapillare enthaltende Wafer (4) trägt auf seiner isolierten Siliciumoberseite das Leiterzugnetzwerk (9) für die elektronische Verbindung zwischen den chemischen Mikrosensoren und die informationstechnische Peripherie.

45 50 Die beispielhafte Herstellung einer erfindungsgemäßen Kapillare mit integrierten chemischen Mikrosensoren wird an Hand der sequentiellen Darstellung in Fig.3 verdeutlicht.

Sequenz(a):

55 Ausgangsobjekt für die Realisierung der Mikrokapillare ist ein beidseitig oxydierter (100)-Siliciumwafer (4) mit 1,3µm SiO₂-Deckschichten (10). An diesem Wafer, dem späteren Form-

stück der Mikrokapillare wird zunächst ein Doppelseitenlithografieprozeß zur Herstellung der Ätzmasken (11) durchgeführt und beide SiO₂-Deckschichten (10) werden strukturiert. Die SiO₂-Deckschichten (10) ihrerseits dienen dann als Ätzmaske während der anisotropen Strukturierung des Siliziumwafers (4).

Sequenz(b):

Im Siliziumwafer (4) wird in wässriger, alkalischer KOH/30%/80 °C Ätzwasser die Mikrokapillare (1) mit den Kanalstopfern (2) anisotrop strukturiert und anschließend der strukturierte Wafer (2) an seiner Rückseite mit einem Pyrex 7740-Glassubstrat (5) von 130 µm Dicke durch anodisches Bonden im Interfacebereich (12) zur abgedichteten Mikrokapillare verbunden.

Sequenz(c):

Die definierte Öffnung der Fluidein- bzw. Fluidauslässe (13) im Pyrex-Glassubstrat (5) erfolgt durch hydrolytisches Ätzen in einem alkalischen Bad bei Raumtemperatur und 30...40V Gleichspannung. Nach der Reinigung erfolgt die Abscheidung einer 1 µm dicken Leitbahnmetallisierung (9) aus Aluminium, diese Metallisierung wird fotolithografisch strukturiert.

Sequenz(d):

Durch Reflowlöten oder Kleben (14) werden nun die Arrays chemischer Mikrosensoren und die Fluidanschlüsse (15) schonend in die Mikrokapillare montiert.

3. Verfahren zur Herstellung einer Mikrokapillare nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Montage der Mikrosensoren auf dem strukturierten Wafer durch Reflowlöten mittels niedrig schmelzender Lote oder kaltaushärtender Klebstoffe erfolgt.

Patentansprüche

1. Mikrokapillare mit integrierten chemischen Mikrosensoren, bestehend aus einer in einem Wafer mikrotechnisch strukturierten, ggfs. verzweigten oder gewendelten Kapillare mit zusätzlichen, eine Verbindung zu den chemisch sensiblen Gebieten der Mikrosensoren herstellenden Öffnungen, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich dieser Öffnungen innerhalb der Kapillare Kanalstopper zur Strömungsführung angeordnet sind.
2. Verfahren zur Herstellung einer Mikrokapillare nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Siliziumwafer durch einen zweiseitigen Strukturierungsprozeß der die spätere Kapillare bildende Kanal einschließlich der Verbindungsöffnungen und der im Kanal stehenden Kanalstopper ausgebildet werden, daß anschließend die den Mikrokanal tragende Seite des Wafers mit einer Glasscheibe abgedeckt und die an die gegenüberliegende Oberfläche tretenden Öffnungen mit den Mikrosensoren abgedeckelt werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

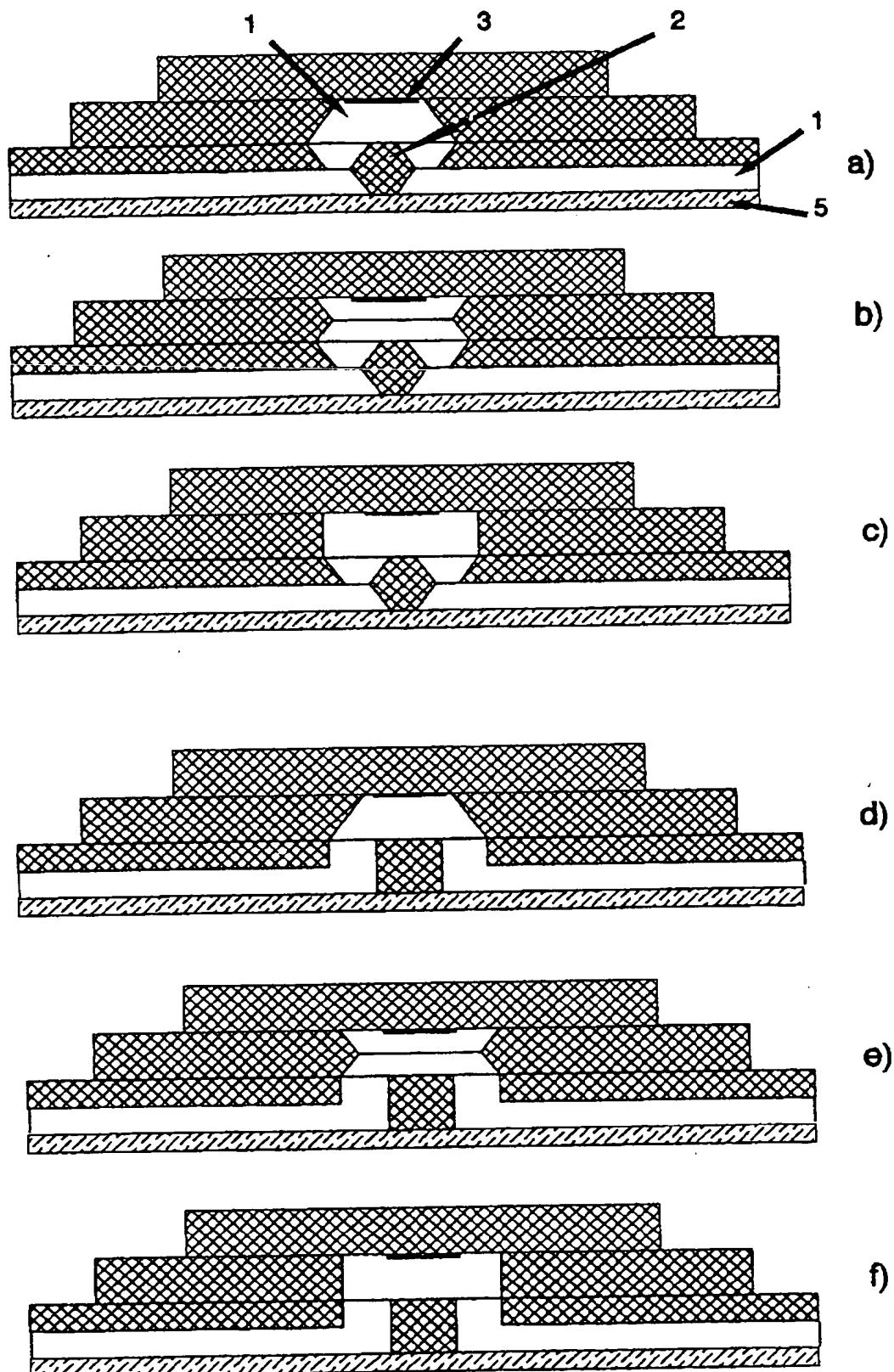


Fig. 1

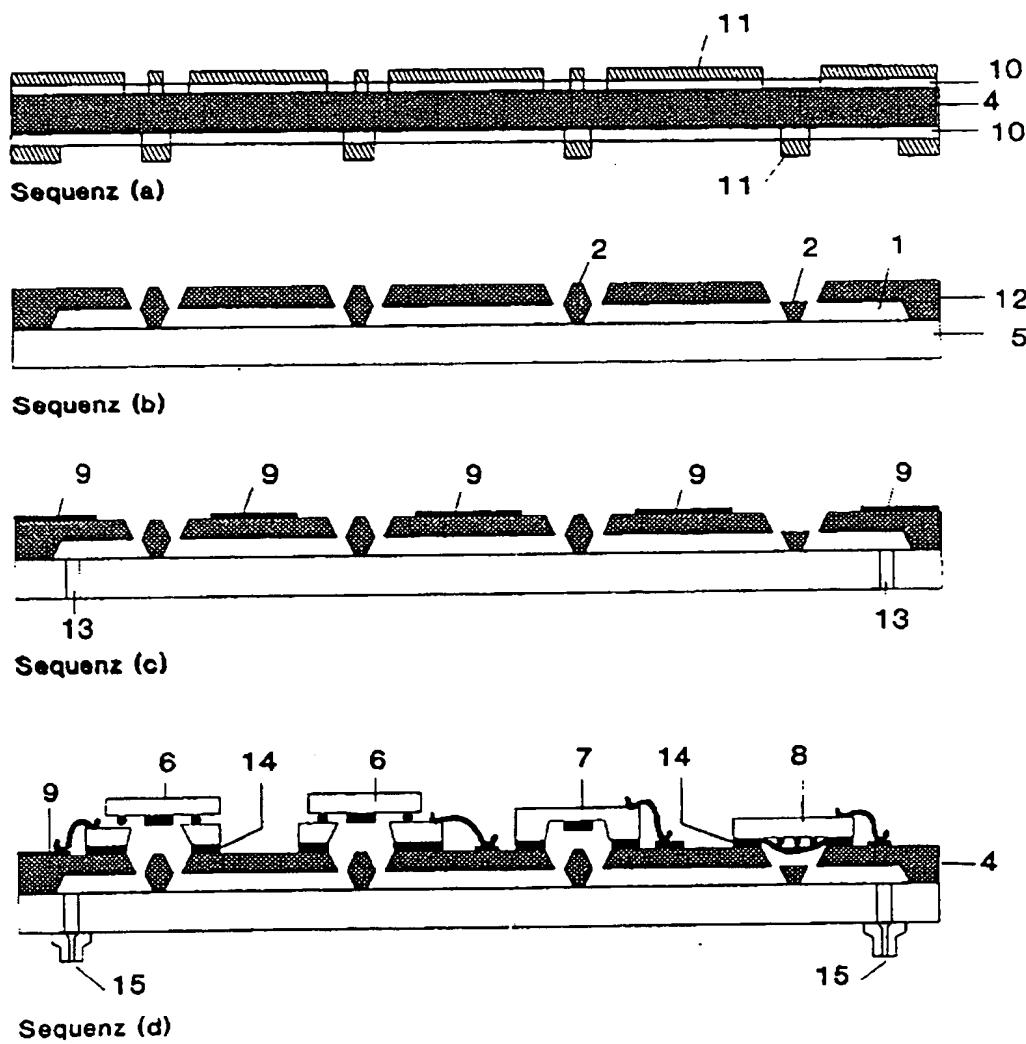
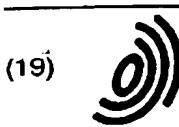


Fig. 2



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
21.08.1996 Patentblatt 1996/34

(51) Int. Cl.⁶: G01N 27/414, G01N 27/403

(43) Veröffentlichungstag A2:
11.01.1995 Patentblatt 1995/02

(21) Anmeldenummer: 94108169.7

(22) Anmeldetag: 27.05.1994

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB NL

(72) Erfinder:
• Howitz, Steffen, Dr.
D-01309 Dresden (DE)
• Pham, Minh Tan, Dr.
D-01324 Dresden (DE)
• Flehn, Hendrik
D-01097 Dresden (DE)

(30) Priorität: 03.06.1993 DE 4318407

(71) Anmelder: Forschungszentrum Rossendorf e.V.
D-01474 Rossendorf (DE)

(54) Mikrokapillare mit integrierten chemischen Mikrosensoren und Verfahren zu ihrer Herstellung

(57) Die Erfindung betrifft mikrotechnisch hergestellte Kapillarsysteme für die Integration mehrerer chemischer Mikrosensoren auf der Basis von ISFETs. Mit der Erfindung wird die Mikrokapillare (1) so konfiguriert, daß die in die Mikrokapillare integrierten chemischen Mikrosensoren, d.h. deren empfindliche Membrangebiete (3) von dem zu analysierenden Meßfluid zwangsumspült und damit zwangsbetnetzt werden. Diese Zwangsumspülung wird konstruktiv durch Einführung sogenannter Kanalstopper (2) realisiert, welche die Entstehung von Totvolumina minimieren. Die ernungsgemäße Mikrokapillare mit integrierten chemischen Mikrosensoren bietet dabei den Vorteil, daß unter Verwendung der Kanalstopper das Meßfluid auf optimale Weise zum Auftreffen auf das sensitive Gebiet des Sensors geführt wird, wodurch ein verbes-

sertes Ansprechen im dynamischen Betrieb erreicht wird.

Zum Aufbau der Mikrokapillare wird eine anisotrope Silicium-Strukturierungstechnologie angewendet, die je nach Anwendungsfall die geometrisch ideale Gestaltung der Kapillare und des Kanalstoppers im Bereich der chemisch sensiblen Membran zur optimalen Strömungsführung gestattet.

Durch Nutzung des Reflowlötns mit niedrig schmelzendem Lot bzw. der Verwendung kalthärtender Klebstoffe bei der Montage der Mikrosensoren wird eine schonende Montage unter Vermeidung hoher Temperatur- oder Spannungsbelastungen gewährleistet und ein flexibles Auswechseln von Ausfallsensoren ermöglicht.

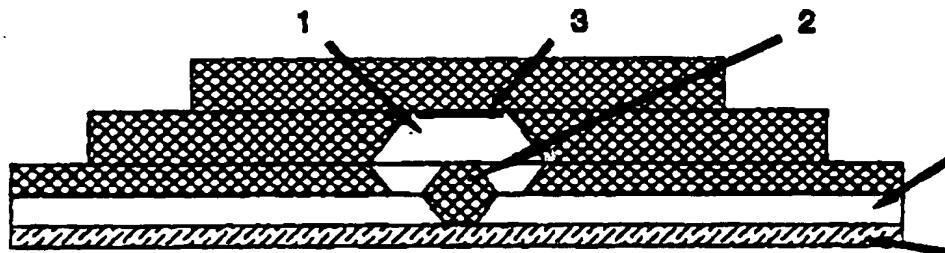


Fig. 1
a)



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kenzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CLS)
Y	GB-A-2 236 903 (OLYMPUS OPTICAL CO LTD) * Seite 6, Zeile 24 - Seite 15, Zeile 16; Abbildungen 5,6,8A-8C *	1-3	G01N27/414 G01N27/403
Y	EP-A-0 157 597 (AMDEV INC) * Seite 17, Absatz 4 - Seite 19, Absatz 1; Ansprüche 1,2; Abbildungen 2,3A *	1	
Y	SENSORS AND ACTUATORS B (CHEMICAL), MAY 1992, SWITZERLAND, Bd. B8, Nr. 2, ISSN 0925-4005, Seiten 205-208, XP000286957 SHOJI S ET AL: "Micro flow cell for blood gas analysis realizing very small sample volume"	2,3	
A	* das ganze Dokument *	1	
A	US-A-5 132 012 (MIURA J ET AL) * Spalte 15, Zeile 12 - Spalte 16, Zeile 37; Abbildungen 23,26-28 *	1-3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CLS)
A	DE-A-26 46 236 (RADIOMETER A/S) * Seite 10 - Seite 12; Abbildung *	1	G01N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchen	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
BERLIN	3. Juni 1996		Johnson, K
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : wissenschaftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			